

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-156759

(43)Date of publication of application : 16.08.1985

(51)Int.Cl.

C09B 31/072

(21)Application number : 59-010228

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.1984

(72)Inventor : MATSUO TADASHI

INOUE JUNKO

HIRASAWA YUTAKA

## (54) WATER-SOLUBLE DISAZO COMPOUND

### (57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound shown by the formula I [X is nitro, or amino; A is group shown by the formula II, or III (R1 is H, methoxy, methyl, OH, nitro; R2 is H, methyl, methoxy, acetylamino, etc.; R3 is H, methoxy, or ethoxy; n is 0, or 1); Y is (methyl)amino, acetylamino, N-methyl-N-acetylamino (substituted) phenylamino, etc.; with the proviso that Y is bonded to 6W7 position of naphthalene nucleus, when X is nitro, cases where R1 is methoxy, ethoxy, R2 is H, methyl, methoxy, etc. and Y is (methyl)amino, phenylamino, etc. are omitted], and its copper complex compound.

EXAMPLE: A compound shown by the formula IV.

USE: For preparing polarizing film. Having improved sublimation resistance and heat stability.

PREPARATION: A compound shown by the formula V is diazotized, and coupled with a compound shown by the formula VI, etc. to give a monoazo compound shown by the formula VII. This compound is further diazotized, and coupled with a compound shown by the formula VII, to give a compound shown by the formula I (X is nitro).

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑪ 特許公報 (B2)

平4-50944 S-2

⑤Int.Cl.  
C 09 B 31/072識別記号  
序内整理番号  
7306-4H

⑥公告 平成4年(1992)8月17日

発明の数 1 (全9頁)

⑦発明の名称 水溶性ジスアゾ化合物

⑧特願 昭59-10228

⑨公開 昭60-156759

⑩出願 昭59(1984)1月25日

⑪昭60(1985)8月16日

⑫発明者 松尾 正 埼玉県鴻巣市箕田475-2

⑬発明者 井上 順子 埼玉県川口市中青木3-1-16

⑭発明者 平沢 豊 埼玉県大宮市東大宮3-8-24

⑮出願人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

⑯代理人 弁理士 竹田 和彦

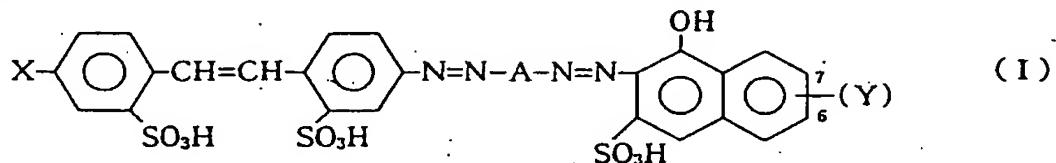
⑰審査官 田中 倫子

I

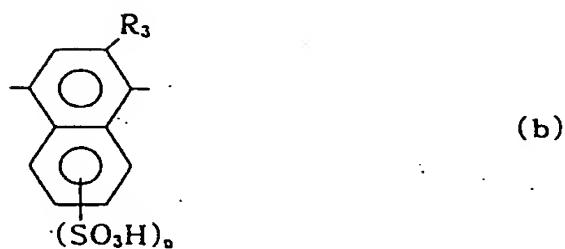
2

## ②特許請求の範囲

1. 遊離酸として式(I)



〔式(I)においてXはニトロ基又はアミノ基を、Aは式(a)又は式(b)



(式(a)又は(b)においてR1は水素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基又は水酸基をR2は水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基又はウレイド基をR3は水素原子、メトキシ基又はエトキシ基をnは0又は1を

各々表わす)。

を表わす。又Yはアミノ基、メチルアミノ基、ア

10 セチルアミノ基、N-メチル-N-アセチルアミノ基、 $\beta$ -ヒドロキシエチルアミノ基、フェニル核がニトロ基、アミノ基、水酸基、メチル基、スルホン酸基、カルボキシル基の1~2個によつて置換されていてもよいフェニルアミノ基又はベン

15 ゾイルアミノ基を表わす。但しYはナフタリン核の6又は7位に結合しているものとし、Xがニトロ基である場合には式(a)のR1がメトキシ基、エトキシ基、R2が水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基及びYがアミノ基、メチルアミノ

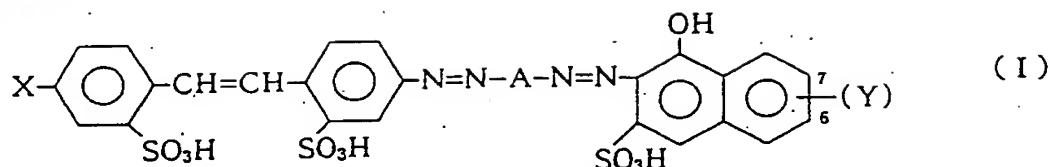
20 基、 $\beta$ -ヒドロキシエチルアミノ基、フェニルアミノ基、カルボキシフェニルアミノ基、スルホフェニルアミノ基である場合を除く。〕

で表わされる水溶性ジスアゾ化合物又はこの銅錯塩化合物。

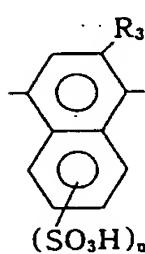
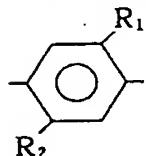
25 発明の詳細な説明

本発明は水溶性ジスアゾ化合物に関する。更に

詳しくは遊離酸として式(I)



〔式(I)においてXはニトロ基又はアミノ基をAは式(a)又は式(b)〕

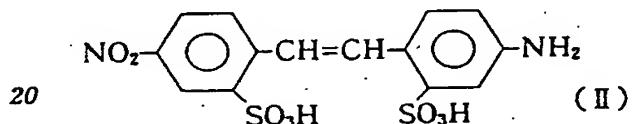


(式(a)又は(b)においてR<sub>1</sub>は水素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基又は水酸基を、R<sub>2</sub>は水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基又はウレイド基を、R<sub>3</sub>は水素原子、メトキシ基又はエトキシ基を、nは0又は1を各々表わす)を表わす。又Yはアミノ基、メチルアミノ基、アセチルアミノ基、N-メチル-N-アセチルアミノ基、β-ヒドロキシエチルアミノ基、フェニル核がニトロ基、アミノ基、水酸基、メチル基、スルホン酸基、カルボキシル基の1~2個によつて置換されていてもよいフェニルアミノ基又はベンゾイルアミノ基を各々表わす。但しYはナフタリン核の6又は7位に結合しているものとし、Xがニトロ基である場合には式(a)のR<sub>1</sub>がメトキシ基、エトキシ基、R<sub>2</sub>が水素原子、メチル基、メトキシ基、エトキシ基及びYがアミノ基、メチルアミノ基、β-ヒドロキシエチルアミノ基、フェニルアミノ基、カルボキシルアミノ基、スルホフェニルアミノ基である場合を除く。〕

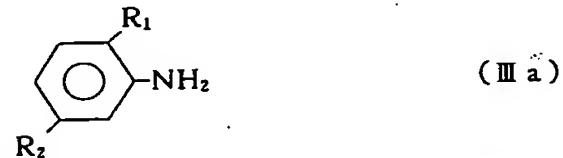
で表わされる水溶性ジスアゾ化合物又はこの銅錯塩化合物に関する。

本発明のジスアゾ化合物はセルロース繊維の染色にも用いる事が出来るが、主な用途は偏光膜の製造用である。従来、偏光膜製造用の着色剤としてはヨウ素が用いられているが、ヨウ素を用いた偏光膜は耐昇華性が劣り、熱安定性が低いので使用される分野が制限されている。本発明の目的は耐昇華性熱安定性の優れた偏光膜製造用の化合物を提供する事にある。

〔本発明の水溶性ジスアゾ化合物は、一般的には、次のように製造される。即ち遊離酸として式(II)〕

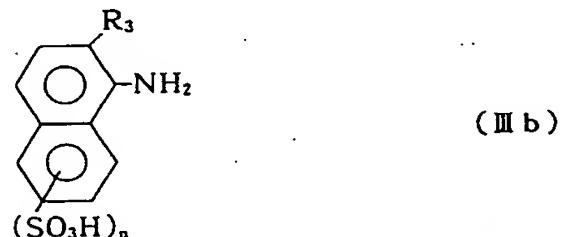


で表わされる化合物を常法によりジアゾ化し、式(III a)、



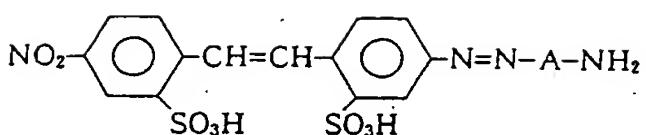
〔式(III a)中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は前記と同じ意味を表わす。〕

又は遊離酸として式(III b)



〔式(III b)中、R<sub>3</sub>およびnは前記と同じ意味を表わす。〕

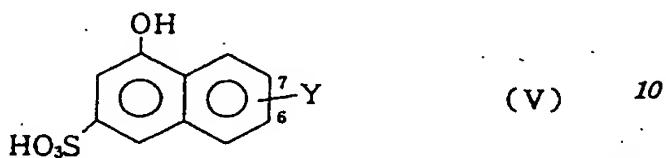
で表わされる化合物とカップリングし、遊離酸として式(IV)



(IV)

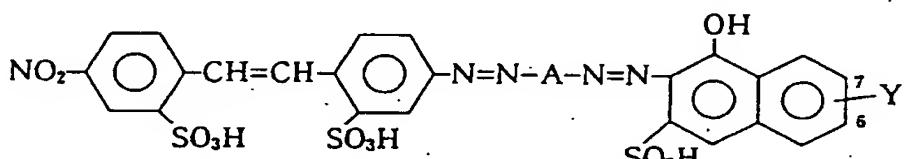
(式(IV)中、Aは前記と同じ意味を表わす。) 5 \* (式(V)中、Yは前記と同じ意味を表わし、で表わされるモノアゾ化合物を製造し、このものを更にジアゾ化して遊離酸として式(V)

基Yは6位または7位にある。) で表わされる化合物と常法によりカップリングし、遊離酸として式(VI)



(V) 10

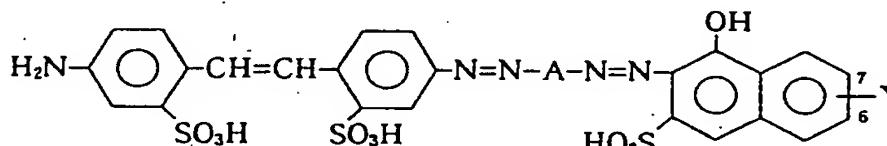
\*



(VI)

(式(VI)中AおよびYは前記と同じ意味を表わし、基Yは6位または7位に結合している)で表わされる水溶性ジスアゾ化合物を製造する。更に式(VI)で表わされる化合物を硫酸銅等で処理し\*

\*でその銅錯塩化合物を製造する。また式(VI)で表わされる化合物を硫化ソーダ等により還元し、遊離酸として式(VII)



(VII)

(式(VII)中、AおよびYは前記と同じ意味を表わし、基Yは6位または7位に結合している)で表わされる化合物を製造し、更に必要に応じて硫酸銅等で処理して式(VII)の化合物の銅錯塩化合物を製造する。

式(I)で表わされる化合物は通常ナトリウム塩として製造するが、それらは、遊離酸として、あるいはカリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、アルキルアミン、エタノールアミン類の塩として製造する事が出来る。

式(IIIa)で表わされる化合物の具体的な例としては、p-クレシジン、2, 5-ジメトキシアニリン、2, 5-ジエトキシアニリン、アニリン、p-キシリジン、m-トルイジン、N-アセチル-m-フェニレンジアミン、5-アセチルアミノ-2-メトキシアニリン、5-ウレイドアミノ-2-メトキシアニリン、N-ウレイドアミノ-m-フェニレンジアミン等が挙げられ、式(III

a) で表わされる化合物の具体的な例としては2-エトキシー-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸、2-メトキシー-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸、2-エトキシー-1-ナフチルアミン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、2-メトキシー-1-ナフチルアミン、1-ナフチルアミン-7-スルホン酸、1-ナフチルアミン-7-スルホン酸等が挙げられ、式(V)で表わされる化合物の具体的な例としては、1-ヒドロキシー-6-アミノナフタレン-3-スルホン酸(以下J酸と略す)N-フェニルJ酸、N-メチルJ酸、N-アセチルJ酸、N-メチル-N-アセチルJ酸、N-ベンゾイルJ酸、N-(3-または4-カルボキシフェニル)J酸、N-(3-または4-スルホフェニル)J酸、N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)J酸、N-(4-ヒドロキシー-3-カルボキシフェニル)J酸、N-(4-ニトロベンゾイル)J酸、N-(4-アミノベンゾイル)J酸、N-

(4-アミノ-3-メチルベンゾイル) J酸、N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル) J酸、N-(3又は4-カルボキシベンゾイル) J酸、N-(3-又は4-スルホベンゾイル) J酸、N-(4-アミノ-3-スルホベンゾイル) J酸、N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシベンゾイル) J酸、N-(4-ニトロフェニル) J酸、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン-3-スルホン酸(以下 $\gamma$ 酸と略す)、N-メチル $\gamma$ 酸、N-アセチル $\gamma$ 酸、N-メチル-N-アセチル $\gamma$ 酸、N-フェニル $\gamma$ 酸、N-(3-または4-カルボキシフェニル) $\gamma$ 酸、N-(3-または4-スルホフェニル) $\gamma$ 酸、N-(4-アミノ-3-スルホフェニル) $\gamma$ 酸、N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル) $\gamma$ 酸、N-(D-メチルフェニル) $\gamma$ 酸、N-ベンゾイル $\gamma$ 酸、N-(3-又は4-カルボキシベンゾイル) $\gamma$ 酸、N-(3-又は4-スルホベンゾイル) $\gamma$ 酸、N-(4-アミノ-3-スルホベンゾイル) $\gamma$ 酸、N-(4-メチルベンゾイル) $\gamma$ 酸、N-(4-ニトロフェニル) $\gamma$ 酸等があげられる。

本発明の化合物は、通常の染色法で木綿、スフ、ビスコース、レーヨン、紙、パルプ等のセルロース基質にも良く染着するので、これらの基質の染色にも有用であるが、特に二色性を有する偏光膜製造の為の着色剤として価値がある。従来、ヨウ素を偏光素子(着色剤)とする偏光膜は偏光率が高い事、可視光全領域について光吸收性を有している等の理由で広く用いられているが、堅牢\*

\*性に乏しく熱あるいは光に長時間曝露されると消色したり、昇華したりして効果が著しく低下する欠点がある。

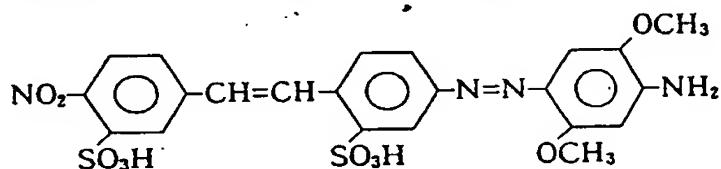
式(I)のジスアゾ化合物又はこの銅錯塩化合物を偏光素子(着色剤)として用いるとこの様な欠点が解消され、偏光率が高く堅牢度に優れた偏光膜を得る事が出来、従来限定されていた偏光膜の用途を大幅に拡大することが出来る。

偏光膜製造の為の素材としては、ポリビニアルコール、セロファン等の水酸基を持つた合成又は再生のポリマー類又はナイロンのようなポリアミド系樹脂又はポリビニアルコールと酢酸ビニルとの共重合物等の樹脂類が用いられる。これらの素材を常法により式(I)のジスアゾ化合物又はこの銅錯塩化合物で染色又は着色して必要に応じ延伸処理して偏光膜がつくられる。

次に実施例により本発明をさらに詳しく説明する。これらの実施例において部は重量によりそして百分率は、重量による。実施例においてスルホン酸基、カルボキシル基は遊離の形で表わすものとする。

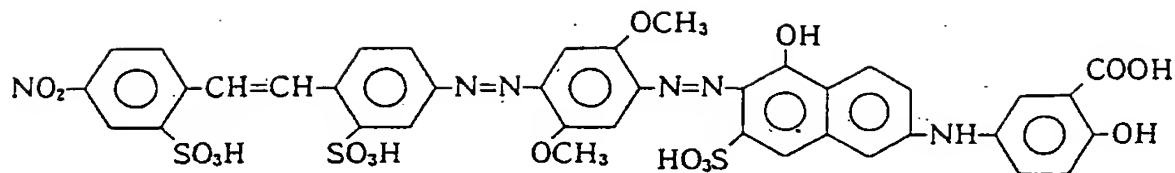
#### 実施例 1

4-ニトロ-4'-アミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ソーダ57.7部を常法によりジアゾ化し、さらにこの中へ2,5-ジメトキシアニリン20.9部を塩酸水溶液に溶解したものを加え、酢酸ソーダで中和して、カップリングする。反応が終了したら塩酸で酸析し、汎過、乾燥すれば77.8部のモノアゾ化合物(次式)が得られた。



このモノアゾ化合物77.8部を水1700部に苛性ソーダ11.7部と共に溶解し、この溶液に亜硝酸ソーダ10.3部を溶解する。別に、水160部、35%塩酸75部で塩酸水溶液を作り、これに前記のモノアゾ化合物と苛性ソーダ、亜硝酸ソーダとの混合溶液を滴下して15~20°Cでジアゾ化する。ジアゾ化が終了したらスルフアミン酸を加えて過剰の亜硝酸

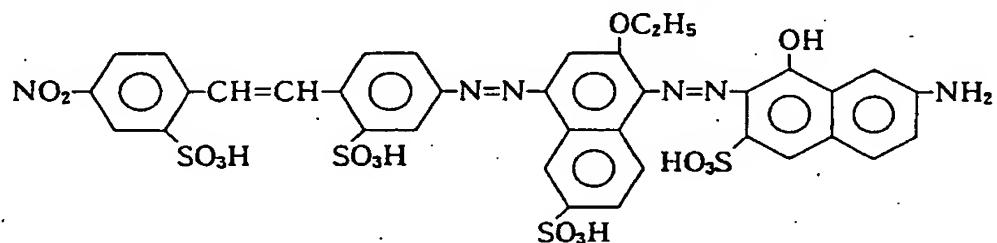
35イオンを消去する。N-(3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニル) J酸48.0部を10%ソーダ灰水溶液1000部に溶解したものに前記ジアゾニウム塩を加え、10~15°Cでカップリングする。一夜攪拌後生成した沈殿を汎別し、乾燥すれば、110.6部の次式で表わされる水溶性ジスアゾ化合物が得られた。



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルムの最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) は 610nm であり深青色を呈した。この染色フィルムを延伸して偏光性のすぐれた染色フィルムをえた。

#### 実施例 2

\* 実施例 1において 2,5-ジメトキシアニリンの代りに 2-エトキシナフチルアミン-6-スルホン酸 36.5 部を、N-(3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニル)J酸の代りに  $\gamma$ -酸 30.6 部を使用する事を除いて実施例 1 と同様にして、次式で示す水溶性ジスアゾ化合物 93.4 部を得た。



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルムの最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) は 627nm であり深青色を呈する。この染色フィルムに延伸処理を施し偏光性のすぐれた染色フィルムをえた。

#### 実施例 3~18

式 (IIIa) または式 (IIIb) および式 (V) で示される化合物として次表に示される化合物を用い、実施例 1、2 と同様な方法により式 (VI) に相当する水溶性ジスアゾ化合物を製造した。表中色相、 $\lambda_{max}$  は、ともにポリビニルアルコールフィルムに染色したものについてである。

実施例	III <sub>a</sub> 又は III <sub>b</sub> の化合物	V の化合物	色相	$\lambda_{max}$ (nm)
3	2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン	$\gamma$ -酸	赤暗味青色	608
4	//	J酸	紫色	584
5	//	N-フェニルJ酸	鮮明青色	598
6	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-アミノ-3-スルホフェニル) $\gamma$ -酸	紫色	560
7	//	N-(4-アミノ-3-スルホフェニル)J酸	鮮明青色	620
8	2-エトキシ-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸	$\gamma$ -酸	深味青色	627
9	//	N-フェニルJ酸	青色	660
10	//	J酸	鮮明青色	613
11	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-メチルフェニル) J酸	青色	601

11

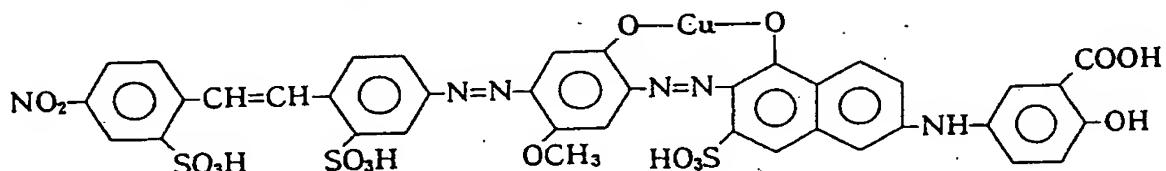
12

実施例	III.又はIII。の化合物	Vの化合物	色相	$\lambda_{\max}$ (nm)
12	アニリン	N-メチル-N-アセチル 酸	赤色	530
13	2,5-ジメチルアニリン	N-ベンゾイルJ酸	赤色	538
14	3-ウレイドアニリン	N-(4-アミノベンゾイ ル)J酸	青味赤色	549
15	1-ナフチルアミン-6- スルホン酸	N-フェニルJ酸	青色	615
16	2-メトキシ-1-ナフチル アミン-6-スルホン酸	N-フェニルJ酸	青色	661
17	1-ナフチルアミン	N-フェニルJ酸	青色	625
18	アニリン	J酸	褐色	580

## 実施例 19

実施例 1で製造したジスアゾ化合物101.7部を水3000部に溶解し、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ の20%水溶液137.5部、N-メチル-N-エタノールアミン50部、25%アンモニア水39.2部を加え、95°Cで4.5\*20

\*時間反応させた。少量の塩酸でこの反応液をpH 9.0とし反応液に対して3.0%の食塩を加え、生成した沈殿を沪別、乾燥して次式で表わされる銅錯塩化合物90部を得た。



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルムの最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$ ) は657nmであり緑青色を呈した。

## 実施例 20~23

式(III a)または式(III b)および式(V)で示される化合物として、次表に示される化合物を\*

\*用いて実施例1、2と同様にして式(VI)に相当するジスアゾ化合物を製造し次に実施例19と同様な方法で銅錯塩化する事によりそれらの銅錯塩化物を製造した。表中色相、 $\lambda_{\max}$ はポリビニルアルコールフィルムに染色したものについてである。

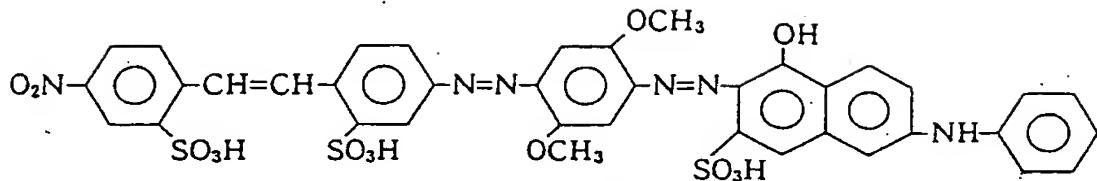
30 合物を製造した。表中色相、 $\lambda_{\max}$ はポリビニルアルコールフィルムに染色したものについてである。

実施例	III.又はIII。の化合物	Vの化合物	色相	$\lambda_{\max}$ (nm)
20	2-エトキシ-1-ナフチル アミン-6-スルホン酸	N-フェニルJ酸	緑味青色	665
21	2-メトキシ-5-ウレイ ドアニリン	"	深緑色	630
22	2-メトキシ-5-アセチ ルアミノアニリン	"	深緑色	632
23	2,5-ジメトキシアニリ ン	N-フェニルJ酸	青緑色	648

## 実施例 24

次式で表わされるジスアゾ化合物19.1部を水

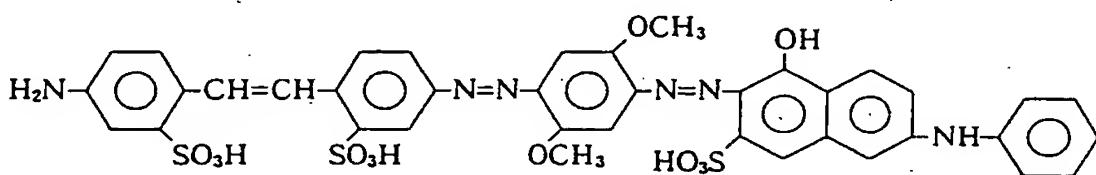
100部に溶解し、硫化ソーダ3.1部を加え



40°Cで2時間反応させた。

反応終了後、反応液に対して5%の食塩を加え\*

\*で塩析し沪別し、乾燥すると17.6部の次式で表わされる水溶性ジスアゾ化合物が得られた。



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルムの最大吸収波長( $\lambda_{max}$ )は622nmであり緑青色を呈した。

#### 実施例 25~37

式(IIIa)または式(IIIb)および式(V)で20てのものである。

示される化合物として次表に示される化合物を用

い式(VI)に相当する水溶性ジスアゾ化合物を製造し次いで実施例24と同様な方法でニトロ基をアミノ基に還元した。色相、 $\lambda_{max}$ はこれら化合物で染色したポリビニルアルコールフィルムについて

実施例	III <sub>a</sub> 又はIII <sub>b</sub> の化合物	Vの化合物	色相	$\lambda_{max}$ (nm)
25	2,5-ジメトキシアニリン	γ酸	青色	621
26	2-メトキシ-5-メチルアニリン	//	青色	619
27	//	N-フェニルJ酸	紫色	592
28	2,5-ジメトキシアニリン	//	鮮明青色	606
29	2-エトキシ-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸	γ酸	青色	641
30	//	N-フェニルJ酸	青色	669
31	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシフェニル)J酸	青色	623

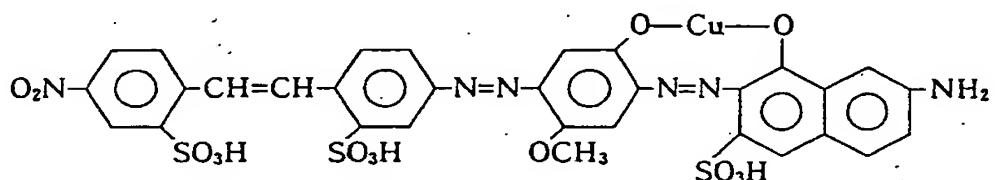
実施例	III <sub>a</sub> 又はIII <sub>b</sub> の化合物	Vの化合物	色相	$\lambda_{max}$ (nm)
32	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-メチルフェニル)J酸	青色	622
33	2,5-ジエトキシアニリン	N-(4-カルボキシフェニル)J酸	青色	621

実施例	III. 又は III. の化合物	Vの化合物	色相	$\lambda_{\max}$ (nm)
46	//	N-(4-メチルフェニル)J酸	//	657
47	//	N-(4-カルボキシフェニル)J酸	//	645
48	//	N-(3-スルホフェニル)J酸	//	647
49	N-メトキシ-1-ナフチルアミン-6-スルホン酸	N-フェニルJ酸	//	675

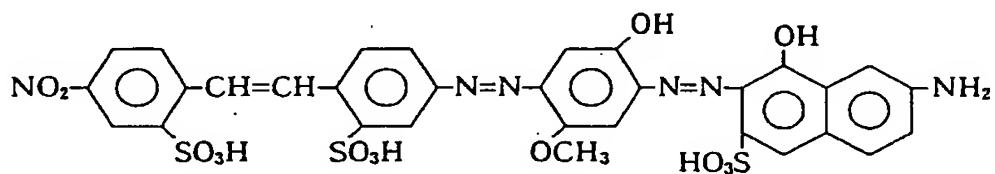
## 実施例 50

\*部に溶解し、

次式で表わされるジスアゾ化合物21部を水1000\*



エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム塩（二 20\*する。生成した沈殿を沪別し、乾燥して1.7部の水和物）13部を加え35°Cで反応させる。反応終了 次式で表わされる水溶性ジスアゾ化合物を得た。後、水溶液容量に対して7%の食塩を加えて塩析\*



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルムの最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$ ) は 30616nmであり赤味がかった青色を呈した。

15

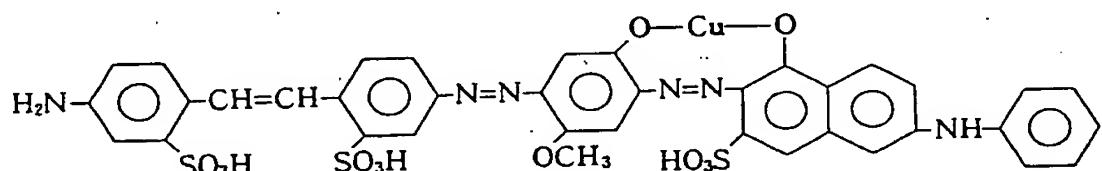
16

実施例	III. 又は III <sub>b</sub> の化合物	V の化合物	色相	$\lambda_{\max}$ (nm)
34	アニリン	N-(4-アミノベンゾイル)酸	青味赤色	547
35	2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン	N-メチル]酸	青色	604
36	ニトロイジン	N-アセチル]酸	青味赤色	548
37	アニリン	γ酸	紫色	592

## 実施例 38

実施例24で製造したジスアゾ化合物5.6部を水200部に溶解し95°Cまで加熱する。この中に、CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 1.68部、25%アンモニア水2.4部を含有する水溶液20部およびN-メチル-N-エタ<sup>\*</sup>15 が得られた。

\*ノールアミン5部を加え、95°Cで3時間反応させる。反応終了後、反応液に対して10%の食塩を加えて塩析し、生成した沈殿を沪別し、乾燥すると4.5部の次式で表わされる水溶性ジスアゾ化合物



このジスアゾ化合物で染色されたポリビニルアルコールフィルムの最大吸収波長 ( $\lambda_{\max}$ ) は650nmであり、緑青色を呈した。

## 実施例 39~49

式(III a)または(III b)および式(V)で表わされる化合物として次表に示される化合物を用

い式(VI)に相当する水溶性ジスアゾ化合物を合成し更にこのものを実施例24と同様な方法で還元して式(VII)に相当する化合物を得、更にこれを

25 実施例38と同様な方法により銅錯塩化した。色相、 $\lambda_{\max}$ はこれらの化合物で染色したポリビニルアルコールフィルムについてのものである。

実施例	III. 又は III <sub>b</sub> の化合物	V の化合物	色相	$\lambda_{\max}$ (nm)
39	2,5-ジメトキシアニリン	γ酸	緑色	704
40	2-メトキシ-5-メチルアニリン	"	"	672
41	2-メトキシ-5-ウレイドアニリン	N-フェニル]酸	"	636
42	2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン	N-メチル]酸	"	616
43	2,5-ジメトキシアニリン	N-(β-ヒドロキシエチル)]酸	"	635
44	2-メトキシ-5-メチルアニリン	N-フェニル]酸	"	622
45	2,5-ジメトキシアニリン	N-(4-ヒドロキシ-3-カルボキシフェニル)]酸	"	658